

На правах рукописи



КОВАЛЕВСКИЙ Владимир Викторович



0030538 1 1

2007

**УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО ШУНГИТОВЫХ ПОРОД:
СТРУКТУРА, ГЕНЕЗИС, КЛАССИФИКАЦИЯ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Сыктывкар - 2007

Работа выполнена в Институте геологии Карельского научного центра
Российской Академии Наук

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

Авилов Анатолий Сергеевич
(Институт кристаллографии РАН, г. Москва)

доктор геолого-минералогических наук

Котельникова Елена Николаевна
(Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии и
кристаллографии, г. Санкт-Петербург)

доктор геолого-минералогических наук

Юдович Яков Эльевич
(Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар)

Ведущее предприятие:

Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится 17 апреля 2007 г. в 10 час 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.004.008.01 в Институте геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, каб. 218.

Автореферат размещен на официальном сайте ВАК 17 января 2007 года.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук

Автореферат разослан «16» февраля 2007 г.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 167982, ГСП-2, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54.

Факс: (8212) 24-53-46; e-mail. makeev@geo.komisc.ru, ученому секретарю диссертационного совета Д.004.008.01

Ученый секретарь диссертационного совета
Д.004.008.01

Доктор геолого-минералогических наук



А.Б. Макеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Фундаментальная проблема поиска взаимосвязи между структурой, свойствами и генезисом углеродистого вещества разрабатывается достаточно давно вследствие исключительного места свободного и связанного углерода в эволюции литосферы, и большого значения в промышленности, как минеральных (кристаллических) разновидностей, так и углеродсодержащих пород, содержащих его минералоидные (некристаллические) формы. Немногим более двух десятилетий назад широкое разнообразие кристаллических форм углерода (графитов, алмазов, и карбинов), было дополнено открытием фуллеренов и нанотрубок, первые из которых могут образовывать новую молекулярную форму углерода - фуллерит. Интенсивное исследование показало, что фуллериты обладают рядом уникальных свойств, важных как в фундаментальном, так и прикладном аспекте, из которых наиболее характерными являются магнитные и электрические, в том числе, сверхпроводимость.

Одновременно с промышленным синтезом фуллеренов возникла задача поиска их природных аналогов. Первым объектом, в котором были обнаружены фуллерены, явились шунгитовые породы Карелии (Россия). Наличие фуллеренов было установлено во многих породах, например, в фульгурите из Флориды (США) и в углеродистых породах формации Онапинг (Канада). Вместе с тем, согласно некоторым оценкам, простейшие фуллерены составляют только небольшую долю семейства углеродных кластеров и их производных. Поэтому, по аналогии с графито- и алмазоподобными структурами, можно предположить, что в природе существуют также некристаллические фуллереноподобные углероды, обладающие структурными особенностями и свойствами фуллеренов и их производных. Существующие в настоящее время представления о структурном состоянии фуллереноподобных форм углерода и их связи с генезисом являются весьма неопределенными. В опубликованных работах представлены нередко противоречивые результаты об условиях их синтеза и структуре. Нет единого мнения и о происхождении самих фуллеренов, обнаруженных в различных породах. Такое положение вызвано как проблемами анализа фуллеренов, так и тем, что природное некристаллическое углеродное вещество является намного более сложным, чем его кристаллические формы.

Современные подходы к исследованию минерального сырья, в том числе углеродсодержащих пород, основаны на поиске принципиально новых направлений использования, особенно в наукоемких технологиях,

дающих наибольший экономический эффект. Перспективными в этом плане являются шунгитовые породы, уникальные по генезису, минеральному составу и проявлениям углеродистого вещества. Их свойства определяются структурой, распределением углерода и характером полиминерального структурообразования. Исследование этих особенностей на микро- и наноуровне, может внести вклад не только в решение фундаментальной проблемы эволюции углеродистого вещества, но также в разработку новых направлений практического использования углеродсодержащих пород.

Цели диссертационной работы

Целью настоящей работы явилось исследование углеродной и минеральной компонент шунгитовых пород для выявления основных параметров углеродистого вещества и особенностей совместного углерод-минерального структурообразования, определяющих характерные свойства пород и возможности их использования в наукоемких технологиях, а также сравнительное изучение углеродистых веществ различного генезиса для проверки гипотезы о существовании в природе фуллереноподобного углеродистого вещества и определения его характерных признаков.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Проведено исследование надмолекулярной и молекулярной структуры углеродистого вещества шунгитовых пород различными методами.
2. Осуществлены модельные расчеты и установлены характерные структурные параметры углеродистого вещества шунгитовых пород.
3. Проведен поиск фуллереноподобных форм углерода, характеризующихся наличием наноразмерной пористости и изогнутых графеновых слоев.
4. Осуществлен модельный эксперимент по синтезу полых фуллереноподобных форм углерода, изучено структурообразование в системе углерод - катализатор, предложены модели процессов образования полых углеродов.
5. Проведено сравнительное исследование характерных магнитных свойств допированных фуллеритов и углеродистого вещества шунгитовых пород при пониженных температурах.
6. Определены особенности совместного углерод - минерального структурообразования шунгитовых пород в техногенных процессах.
7. Осуществлено сравнительное исследование углеродистых веществ различного генезиса из месторождений Западной Европы, Северной Америки и России.

Научная новизна заключается в том, что впервые:

1. Предложена модель строения углеродистого вещества шунгитовых пород - шунгита, в основе которого лежат глобулы – фуллереноподобные образования, состоящие из 3-мерных замкнутых оболочек, а в общем случае, фрагментов таких оболочек или изогнутых пакетов графеновых слоев, охватывающих нанопоры.

2. Выявлена молекулярная структура шунгита, характеризующаяся тригональной точечной симметрией структурного мотива и наличием негексагональных углеродных колец в графеновых слоях.

3. В шунгитовых породах обнаружены фуллереноподобные образования: высшие фуллерены, бамбуковидные волокна и полые наносферы.

4. Проведен синтез полых углеродных структур на расплавленном и кристаллическом катализаторе, предложены модели, объясняющие их разнообразие и механизмы роста, в том числе в шунгитовых породах.

5. Установлено значительное увеличение диамагнетизма в шунгитах, которое ранее не наблюдалось для природных углеродистых веществ, но было выявлено для допированных фуллеритов.

6. Осуществлен поиск фуллереноподобных структур и сравнительное исследование природных углеродистых веществ различного генезиса.

7. Определены критерии получения на основе шунгитовых пород принципиально нового материала, содержащего гиперфуллереновые структуры и нановолокнистые карбиды кремния.

8. Выдвинуто и обосновано положение о **ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНОМ УГЛЕРОДИСТОМ ВЕЩЕСТВЕ В ПРИРОДЕ.**

Практическая ценность

Практическая значимость работы определяется перспективами поиска, идентификации и использования фуллереноподобных видов углеродистого природного сырья в наукоемких технологиях.

- Определены критерии фуллереноподобного углеродистого вещества.

- Предложен каталитический способ синтеза полых фуллереноподобных углеродов.

- Выявлено наличие ярко выраженного диамагнетизма при пониженных температурах в природном углеродистом веществе.

- Определены условия и направления глубокой модификации углеродистого вещества и шунгитовых пород, получены новые наноразмерные материалы на их основе.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Шунгит – фуллереноподобное, неграфитирующееся углеродистое вещество.

(а) Основной единицей надмолекулярной структуры углеродистого вещества шунгитовых пород является глобула – фуллереноподобное образование размером порядка 10 нм, представляющее собой 3-мерную замкнутую оболочку, а в общем случае, состоящее из фрагментов таких оболочек или плавно изогнутых пакетов углеродных слоев, охватывающих наноразмерную пору;

(б) Молекулярная структура углеродистого вещества характеризуется графитоподобным структурным мотивом, искаженным как в плоскости слоя, так и перпендикулярно ему таким образом, что гексагональная симметрия мотива понижается до тригональной. При этом, нарушения периодичности в графеновых слоях могут быть вызваны неуглеродными включениями и наличием негексагональных углеродных колец;

(в) В углеродистом веществе шунгитовых пород выявлены высшие фуллерены, а также фуллереноподобные структуры, как обособленные, так и связанные с минералами;

(г) Углеродистое вещество с явно выраженной структурной анизотропией проявляет существенное увеличение диамагнетизма при пониженных температурах, характерное для допированных фуллеритов;

(д) Для углеродистого вещества шунгитовых пород установлен ряд признаков вулканогенного и/или глубинного генезиса.

2. Шунгитовые породы – углерод-минеральные композиционные материалы с микро- и нанодисперсным распределением и характерной морфологией минеральных и углеродистой компонент.

(а) Минеральные компоненты представлены кристаллическими фазами, а также атомарными слоями и кластерами, внедренными в углеродистое вещество;

(б) Между минеральными компонентами и углеродистым веществом существуют переходные области, отражающие совместное углерод-минеральное структурообразование.

3. Особенности природного структурообразования шунгитовых пород на микро- и наноровнях определяют направления преобразования пород в техногенных условиях.

(а) Фуллереноподобный углерод шунгитовых пород может трансформироваться под воздействием термической обработки в гиперфуллереновые структуры;

(б) Мелкодисперсное распределение углеродной и минеральных компонент может приводить в техногенных условиях к образованию нано-

дисперсных и волокнистых карбидов кремния, имеющих различную морфоструктуру, длину и диаметр;

4. *В природе существует группа фуллереноподобных углеродистых веществ, в том числе шунгит, характеризующиеся наличием плавно изогнутых пакетов графеновых слоев, охватывающих нанопоры.*

Углеродистое фуллереноподобное вещество шунгитовых пород подобно углеродистому веществу золоторудных месторождений Эрикссон (Канада) и Советское (Россия), а также пиробитуму Садбэри (США).

Объекты и методы исследования

Для исследования выбраны шунгитовые породы с различным содержанием углерода, в том числе, породы I разновидности или собственно шунгиты (более чем 98% C) из жил месторождений Максово, Шуньга, Чеболакша, из линз (Нигозеро и Зажогоино), из кварцевых жеод (Суйсары), из керна скважин (Максово), а также шунгитовые породы II, III и V разновидностей Шуньги, Максово и Чеболакши. Для сравнения с шунгитом проводилось исследование углеродов, полученных в процессе модельного эксперимента путем пиролиза, в том числе каталитического, из ацетиленов, бензола, этилена, ацетона, а также модифицированного углеродистого вещества шунгитовых пород. Для поиска аналогов шунгитов и проверки гипотезы о существовании в природе фуллереноподобного углерода были исследованы углеродистые вещества из низко метаморфизованных пород, в том числе: битум, пиробитум, асфальт, асфальтит, импсонит, альбертит, антраксолит (пиробитум), антрацит, мета-антрацит, природный кокс и углеродистое вещество золоторудных приисков.

Высокоразрешающие электронномикроскопические (ВРЭМ) и электронномикродифракционные (ЭМД) исследования проводились с использованием электронных микроскопов JEOL 4000EX, Topcon 002B, JEOL 2000FX и ЭМ-125. Для нанодифракционных исследований применялся сканирующий просвечивающий микроскоп HB-5 с размером зонда 0,3-0,7 нм, а электронно-спектроскопическое исследование осуществлялось с помощью электронного микроскопа Philips 400 FEG, оборудованного автоэмиссионной электронной пушкой, способной работать в режиме холодного катода, и параллельным 1024 канальным электронным спектрометром фирмы Gatan. Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре фирмы Rigaku (Япония) и автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на:

– Всесоюзных симпозиумах “Методы подготовки сложных объектов и анализ электронно-микроскопических изображений” (Петрозаводск, 1976), “Электронная микроскопия и электронография в исследовании образования, структуры и свойств твердых тел” (Звенигород, 1983); XIII, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI Всесоюзных и Российских конференциях по электронной микроскопии (Сумы, 1987, Черногловка, 1996, 1998, 2000, 2002, 2004 и 2006 гг.); “Электронная дифракция и ее применение” (Москва, 1989); Юбилейной научной сессии к 275-летию РАН и 30-летию ОГГГН по развитию новых направлений и технологий освоения недр Земли (Москва, 1999); Международных семинаров “Structure and evolution of the mineral world” и “Некристаллическое состояние твердого минерального вещества” (Сыктывкар, 1997, 2001, 2003) и других.

– Международных конференциях “Fullerenes and atomic clusters” IWFAC’93, 95, 97, 99, 01, 03 (Санкт-Петербург, 1993, 95, 97, 99, 2001, 03); “Moscow International Composites Conference” MICC-90, MICC-94 (Москва 1990, 1994); “Theory and practice of technologies of manufacturing products of composite materials and new metal alloys – the 21st century” (Москва, 2001); “Углеродсодержащие формации в геологической истории. (Петрозаводск, 1998); 30th International Geological Congress (Beijing, 1997), ECS Fullerene Symposium (Reno, 1995); и других.

Автор диссертации является основным исполнителем экспериментальных исследований, анализа полученных данных и проведенных теоретических расчетов и обобщений. Им выбраны объекты исследования, предложены идеи и методы их реализации, разработаны модели строения шунгита, синтеза полых углеродов и получения гиперфуллереновых структур и нановолокнистых карбидов кремния на основе шунгитовых пород.

Тема диссертации является составной частью комплексного исследования шунгитовых пород Карелии, выполняемого в рамках плановых тем Института геологии Карельского НЦ РАН (ГР 73019042, 1976; ГР 77055628, 1981; ГР 81093375, 1986; ГР 0186.0121715, 1991; ГР 0195.00005223, 2000 и др.). Часть материалов диссертации являются обобщением исследований, проводившихся под руководством автора по грантам РФФИ № 95-03-08198, № 98-05-03531 и № 05-05-97520С, и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Старт 05, проект 5650).

По теме диссертации опубликовано 97 печатных работ. Имеется патент на способ получения волокнистого углерода, подана заявка на способ получения нановолокнистого карбида кремния.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 7 глав и выводов. Содержит 268 страниц машинописного текста, 112 рисунков, 32 таблицы и список литературы из 240 наименований.

В первой главе изложены некоторые аспекты структурных исследований конденсированного углерода, в частности, углеродистого вещества (УВ) шунгитовых пород. Во второй главе рассматриваются методики электронномикроскопического, дифракционного и спектрального исследования, а также измерения магнитной восприимчивости шунгитов. В третьей приводятся результаты по надмолекулярной и молекулярной структуре УВ, а также характерные свойства шунгитов, позволяющие предложить модель фуллереноподобного строения УВ шунгитовых пород. Четвертая глава посвящена исследованию особенностей углеродной и минеральной компонент шунгитовых пород непосредственно связанных с их генезисом. В пятой рассматриваются специфичные детали совместного углерод-минерального структурообразования в шунгитовых породах, а также характерные проявления минеральной составляющей и ее взаимодействие с углеродистым веществом. В шестой главе излагаются результаты преобразования УВ и шунгитовых пород в техногенных условиях, в частности, образование гиперфуллереновых структур и нановолокнистых карбидов кремния. Седьмая глава посвящена сравнительному исследованию шунгитов и углеродистых веществ различного генезиса с целью проверки гипотезы о существовании в природе группы фуллереноподобных углеродистых веществ.

Шунгитовые породы образуют большую группу углеродсодержащих вулканогенно-осадочных докембрийских пород Карелии. УВ шунгитовых пород является одним из наиболее интригующих типов свободного углерода, вызвавших появление разнообразных точек зрения на его происхождение. Изначально термин "шунгитовые" породы или просто "шунгиты" введен в 1878 году по названию Заонежского села Шуньга А.А. Иностранцевым, который определил, что шунгит - это экстремальный член в ряду природных углеродов, не являющийся каменным углем. Напротив, В.М. Тимофеев, сделал вывод, что шунгит представляет собой битуминозный каменный уголь подобный антраксолиту. К. Ранкама предположил, что шунгит I разновидности может быть результатом карбонизации углеводородов, а И.Б. Волкова, и М.В. Богданова установили,

что шунгит – древестный каменный уголь. П.Р. Бусек и Б.Дж. Хуанг, исходя из подобия структуры, сопоставили углерод из шунгитовых пород I и V типов керогену докембрийского возраста из хлоритовой зоны. По представлениям Л.П. Галдобиной и Ю.К. Калинина, шунгиты являются результатом карбонизации продуктов активной мантийной дегазации, а В.И. Березкина – следствием глубинных процессов горения. Согласно Н.П. Юшкину, нельзя исключить возможность импактного воздействия на процесс образования шунгитов. Некоторые геологи считают, что шунгит является конечным продуктом развития битума. Я.Э. Юдович отмечает, что УВ шунгитов могло образоваться в результате наложения биогенных и абиогенных процессов. Г. Ховари-Хорасани и Д.Г. Марчисон отождествляют шунгит с пиробитумом, а В.А. Мележик и М.М. Филиппов с антраксолитом биогенного происхождения.

Шунгитовые породы являются природными композиционными материалами, в состав которых входит углерод (от 1 до 99%) и минералы: кварц, слюда и карбонаты с незначительным содержанием сульфидов и других минералов. В зависимости от содержания углерода шунгитовые породы согласно классификации П.А. Борисова подразделяются на 5 типов (Ш-I или шунгит - 75 – 98%; Ш-II - 35 – 75%; Ш-III - 20 – 35%; Ш-IV - 10 – 20 и Ш-V – менее 10% С). Каждый тип породы имеет свои внешние отличительные признаки. Наиболее практически важным является III тип, для которого выявлен широкий диапазон применений. Практическая направленность отражена в геолого-промышленной классификации шунгитовых пород, разработанной Ю.К. Калининым. Также существует ряд геологических классификаций, которые, вследствие сложности генезиса пород, не являются вполне однозначными.

К настоящему времени показано, что шунгитовые породы являются важным индустриальным сырьем. В частности, в рамках решения экологических проблем показана перспективность шунгитовых сорбентов для очистки воды от органических и неорганических веществ. Шунгитовые сорбенты способны извлекать из сточных вод целлюлозно-бумажных производств широкий спектр органических веществ, таких как фенол, олеиновая кислота, амиловый спирт, веществ лигноуглеводного комплекса древесных и торфяных гидролизатов, водорастворимых смол термолиза целлолигинина и древесины. Хорошие результаты получены при использовании шунгитовых сорбентов для очистки производственных стоков от нефтепродуктов. Очистка воды шунгитом оказалась более эффективной, чем обработка хлором, коагуляция, электрохимическая обработка. Достигнута степень очистки до норм сброса воды в рыбохозяйственные водоемы. Выявлена способность шунгитовых фильтров обеззаражи-

вать сточные воды после биологической очистки от бактериальных клеток, извлекать фосфор. Важным является направление, связанное с созданием шунгитонаполненных композиционных материалов на основе различных связующих, что позволяет улучшить износостойкость и химстойкость композиционных материалов, а также их антифрикционные и электропроводящие свойства.

Обоснование защищаемых положений

1. Шунгит – фуллереноподобное, неграфитирующееся углеродистое вещество.

(а) Морфоструктуру углеродистого вещества всех исследованных пород можно разделить на четыре основных вида: глобулярный, чешуйчатый, пачечный и пленочный. Глобулярное УВ имеет черный, оптически блестящий скол и характеризуется наличием сферических или эллипсоидных образований (глобул) размерами порядка 10 нм, сконцентрированных в скопления, часто с преимущественным направлением распределения. Более тщательные исследования (Н.П. Юшкин, 1994; Е.А. Голубев, 2002) выявили многоуровневое строение и наличие фрактальных свойств УВ. Пачечная морфоструктура характеризуется матовой поверхностью скола и состоит из областей (пачек) размерами до 2 мкм, в которых наблюдается преимущественно ориентированная макрослоистость. Чешуйчатое УВ образует оптически матовую поверхность скола и представлено в виде однотипно ориентированных скоплений частиц чешуйчатой формы с размерами до 1 мкм, механическая связь между которыми ослаблена. Пленочный вид УВ имеет зеркальную поверхность скола и представлен тонкими (20-50 нм) слоями, протяженностью до 50 мкм, расположенными по граням крупных кристаллов.

ВРЭМ изображения всех видов УВ содержат отчетливо выраженные полосы, объединенные в пакеты из 5 - 14 слоев. Полосы представляют собой проекции графеновых слоев, ориентированных почти параллельно падающему лучу электронов. Многие слои изгибаются, и в ряде случаев они как бы замыкаются сами на себя, образуя внутреннюю пору размерами до 10 нм. Графеновые слои могут иметь хаотичную или преимущественную ориентацию во взаимном расположении, что отражается на виде микродифракционных картин, которые могут быть круговыми или эллиптическими. Для глобулярного углерода характерны оба вида распределения графеновых слоев, для чешуйчатого, пачечного и пленочного слои имеют преимущественную ориентацию.

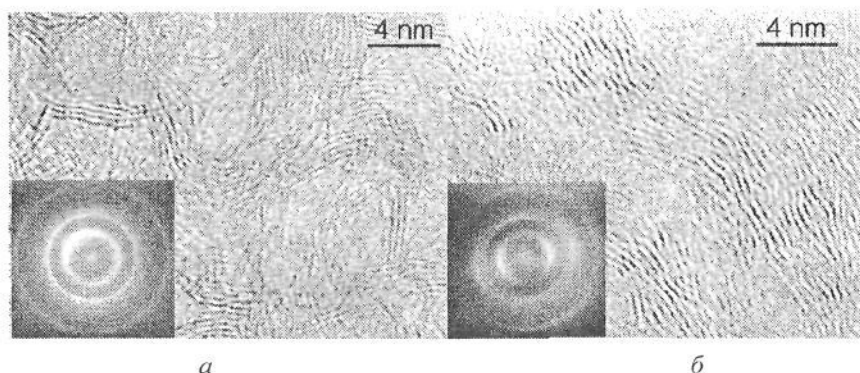


Рис. 1. Углерод шунгитовых пород, представленный графеновыми слоями, ориентированными хаотично-(а), и в преимущественном направлении-(б). На вставках - соответствующие им микродифракционные картины

ВРЭМ изображения, представляющие собой плоские сечения трехмерной структуры шунгитового углерода, не позволяют ответить на вопрос являются ли изгибающиеся графеновые слои частью плоских лент или фрагментами трехмерных образований, близких по форме к полым сферам. Точно также, МДК картины, получаемые в обычном просвечивающем электронном микроскопе от областей порядка 1 мкм, не позволяют сделать однозначные выводы о характере разупорядочения углерода в областях с размерами в несколько нанометров, а именно, имеет ли шунгит азимутальную разориентацию графеновых слоев (турбостратную структуру) или азимутальную разориентацию перекрывающихся нанокристаллитов относительно общей оси "с". Для ответа на эти вопросы было проведено нанодифракционное исследование глобулярного шунгитового углерода по методике Дж. Каули (Дж. Каули, 2000) в стационарном пучке диаметром 0.3 и 0.7 нм, которое выявило ряд пятен, соответствующих расстоянию 0,34 нм. Сканирующие трансмиссионные электронно-микроскопические (СТЭМ) изображения характерны для разупорядоченного графитоподобного углерода и включают изогнутые разориентированные пакеты, содержащие от трех до семи слоев. Сканирование пучка вдоль различных направлений выявило линейное изменение эллиптичности нанодифракционных максимумов, что определяется плавным изгибом графеновых слоев по отношению к падающему пучку. На некоторых участках изменение эллиптичности соответствовало наличию почти что замкнутых 3-х мерных оболочек. Подобное изменение эллиптичности нанодифракционных максимумов было обнаружено в фуллереоидных нано-

оболочках, синтезированных в углеродной дуге. В большинстве случаев пакеты графеновых слоев образуют только фрагменты оболочек, связанных более или менее плоскими участками. При этом на расстоянии от 2 до 5 нм слои обычно изгибаются на угол от 60 до 150 градусов, а равномерно изогнутые слои на расстояниях 10 нм и более наблюдаются очень редко.

Таким образом, нанодифракционное исследование показало, что шунгитовый углерод характеризуется в общем случае наличием фрагментов 3-мерных замкнутых оболочек или изогнутых пакетов графеновых, турбостратно ориентированных слоев, охватывающих наноразмерные поры, что является одним из признаков фуллереноподобных структур.

(б) Углеродистое вещество всех исследованных шунгитов, в независимости от месторождения, имеет близкие друг другу рентгеновские параметры. Первый пик, близкий к отражению (002) графита, имеет межплоскостные расстояния от 0.346 до 0.352 нм, и полуширину, изменяющуюся от 4.2 до 6.4° (2 θ Cu). Второй и третий рентгеновские максимумы с межплоскостными расстояниями 0.21-0.212 нм и 0.121 - 0.122 нм, близки по положению соответственно к пикам графита (100) и (110).

По характеру микродифракционных электронограмм все виды УВ можно разделить на некристаллическое изотропное, некристаллическое анизотропное, а также промежуточное – некристаллическое частично анизотропное. Для изотропного УВ электронограммы содержат размытые кольца, близкие по положению к максимумам (001) и (hk0) графита, для анизотропного – кольца стянуты в дуги, вследствие чего на электронограммах появляются особенные направления: экваториальное и меридиональное, содержащие соответственно только отражения (001) или (hk0) (табл. 1). Количество дифракционных максимумов и их относительное положение подобно для всех видов УВ. При этом наиболее существенно по положению и полуширине изменяется первый максимум – от 0.36 нм для глобулярного УВ до 0.34 нм для пленочного. Близость дифракционных пиков УВ и графита свидетельствует о том, что структуру шунгитов можно описать на основе гексагональной сетки углеродных атомов. Вместе с тем, полное отсутствие пиков, близких к трехмерным отражениям графита говорит о хаотичной азимутальной ориентации графеновых слоев (турбостратной структуре) и не позволяет рассматривать шунгитовое УВ как мелкодисперсный или плохо закристаллизованный графит.

Таблица 1

Положение дифракционных максимумов шунгитового УВ

| изо- троп- ное, $t(\text{\AA})$ | Шунгитовое УВ | | Графит | |
|--|-------------------------------|------|-----------------|-------|
| | анизотропное, $t(\text{\AA})$ | | $d(\text{\AA})$ | hkl |
| | М | Э | | |
| 3 58 | 3 53 | | 3 36 | 002 |
| 2 09 | | 2.11 | 2.13 | 100 |
| | 1 73 | | 1 68 | 004 |
| 1 20 | | 1 22 | 1 23 | 110 |
| | 1.15 | | 1 12 | 006 |
| 1 06 | | 1 06 | 1 07 | 200 |
| 0 79 | | 0.79 | 0 81 | 120 |
| 0 69 | | 0 70 | 0 71 | 300 |
| | | 0 61 | 0 61 | 220 |
| 0 58 | | 0 59 | 0 59 | 130 |

В предположении, что графеновые сетки УВ рассеивают независимо и могут быть искажены в плоскости сеток и перпендикулярно им, а по форме представляют собой прямоугольные области было проведено математическое моделирование профилей дифракционных максимумов. Выявлено, что различные виды УВ имеют в рамках рассматриваемой модели отличающиеся структурные параметры. Например, глобулярное УВ характеризуется наличием рассеивающих пакетов с размерами $27 \times 25 \times 18 \text{ \AA}$ и содержит, в среднем, пять графеновых слоев, которые более сильно искажены по отношению к другим видам УВ как к плоскости слоев, так и перпендикулярно им (табл. 2). Моделирование показало, что графеновые слои не являются плоскими и искажены таким образом, что средние значения проекций межатомных расстояний на усредненную плоскость

Таблица 2

Структурные параметры различных типов УВ, полученные при моделировании профилей дифракционных максимумов

| Тип УВ | Структурные параметры | | | | | | | | |
|-------------|-----------------------|-----------------|---------|---------|-----------------|-----------------|---------------------|--------------------------|-------|
| | $L \text{ \AA}$ | $l \text{ \AA}$ | $Y[10]$ | $Y[11]$ | $t \text{ \AA}$ | $T \text{ \AA}$ | $\langle N \rangle$ | $\delta^2 \text{ \AA}^2$ | $R\%$ |
| Глобулярное | 27 | 25 | 0 15 | 0 06 | 3 58 | 18 | 5 | 0 2 | 11 |
| Пачечное | 36 | 16 | 0 06 | 0 01 | 3 49 | 17 | 5 | 0 09 | 9 |
| Чешуйчатое | 60 | 24 | 0 03 | 0 007 | 3 48 | 25 | 7 | 0 09 | 9 |
| Пленочное | 70 | 40 | 0 16 | 0 02 | 3 43 | 34 | 9 | 0 06 | 12 |

(где: L , l и T – соответственно длина, ширина и толщина области когерентного рассеяния, $Y[10]$ и $Y[11]$ – искажения гексагональной сетки в двух неэквивалентных направлениях [10] и [11], t – положение первого дифракционного максимума, $\langle N \rangle$ – среднее квадратичное число слоев в пакете, δ^2 – среднее квадратичное смещение слоев, R – ошибка моделирования)

близки к параметрам графита. В целом, размеры рассеивающей области возрастают в ряду от глобулярного к чешуйчатому, а межслоевые и внутрислоевые искажения уменьшаются, что свидетельствует о приближении их структурных параметров к графитовым. Однако для всех типов УВ искажения в сетке являются анизотропными в двух неэквивалентных направлениях [10] и [11], что понижает ее гексагональную симметрию до тригональной.

Вывод о понижении симметрии графеновых сеток УВ с гексагональной до тригональной позволил использовать независимый анализ результатов дифракционного эксперимента, согласно которому атомы в аморфном теле образуют локальные области структуры с симметрией точечной группы D_3 и переносов в отсутствие решетки (Г.З. Пинскер, 1980). Индицирование максимумов интенсивности показало, что шунгитовое УВ может быть отнесено как к первому, так и второму классу аморфной структуры, выделяемых в рамках данного подхода. Для исключения неопределенности в индицировании и нахождения структурного мотива строился одномерный синтез Патерсона на ось L_3 для обоих классов аморфной структуры. Анализ полученных функций выявил для первого класса только два возможных способа расположения атомов углерода (рис. 2а и 2б), а для второго – один (рис. 2в). Чтобы выбрать вариант, наиболее соответствующий шунгитовому УВ, был проведен теоретический расчет структурных амплитуд отражения атомов, образующих локальную область структуры в объеме тригональной дипирамиды, при оптимизации их координат и двугранного угла дипирамиды. Из сопоставления экспериментальных и теоретических структурных амплитуд (табл. 3) следует, что наиболее подходящей для глобулярного УВ является модель, соответствующая второму классу аморфной структуры (рис. 2в), с координатами независимых атомов, приведенных в табл. 4. Минимальные межатомные расстояния, вычисленные по координатам атомов для различных типов УВ составили от 1.26 до 1.38 Å, что согласуется с литературными данными, полученными ранее из анализа функций радиального распределения. Выявленный структурный мотив представляет собой в проекции на плоскость осей L_3 элемент искаженной гексагональной сетки, что подтверждает результаты моделирования профилей дифракционных максимумов, а также вывод о том, что искажения не являются случайными, а соответствуют основной структурной ячейке УВ.

Таблица 3

Экспериментальные и теоретические структурные амплитуды отражений глобулярного шунгитового углерода для моделей, приведенных на рис. 2

| $t(\text{\AA})$ | $F_{\text{эксп}}$ | $F_{\text{теор}}$ для способа (рис. 2) | | |
|-----------------|-------------------|--|-----|-----|
| | | а | б | в |
| 3.58 | 87 | 181 | 185 | 87 |
| 2.09 | 150 | 175 | 149 | 152 |
| 1.20 | 160 | 69 | 92 | 128 |
| 1.06 | 17 | 19 | 17 | 53 |
| 0.79 | 14 | 5 | 6 | 18 |
| 0.69 | 11 | 5 | 5 | 11 |
| 0.58 | 16 | 2 | 1 | 6 |
| R-фактор, % | — | 53 | 43 | 18 |

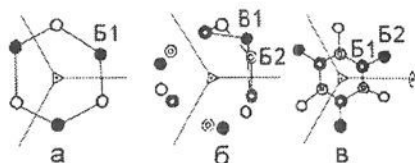


Рис. 2. Возможные конфигурации атомов в ячейке шунгитового УВ

Таблица 4

Координаты независимых атомов структурного мотива глобулярного шунгитового углерода (в)

| Тип атома | Координаты атомов, \AA | | |
|-----------|---------------------------------|-------|------|
| | x | y | z |
| Б1 | 0.95 | -0.46 | 0.43 |
| Б2 | 2.01 | -0.98 | 0.9 |

ВРЭМ позволила выявить периодичность и ее нарушения в графеновом слое шунгитового УВ. Довольно часто на изображениях хорошо различимы нарушения периодичности, связанные с точечными дефектами графеновых слоев (i на рис.3). Эти дефекты имеют размеры 0.2-0.4 нм и могут быть связаны с присутствием неуглеродных примесей. Второй вид дефектов определяется нерегулярностью (100) полос и обусловлен

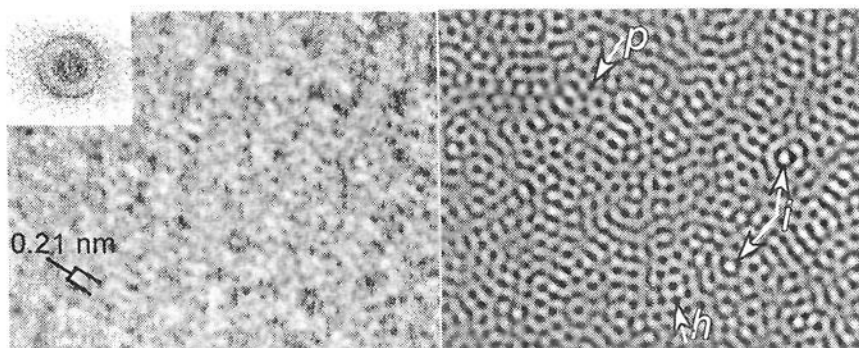


Рис. 3. ВРЭМ изображение пакета углеродных слоев, перпендикулярных электронному пучку: исходное и очищенное от шумов с помощью Фурье-фильтрации. В левом верхнем углу – оптическая дифракционная картина. Стрелками отмечены нарушения периодичности (100) слоев, вызванные: (i) – включениями, (p) – пятнистыми, и (h) – семичленными углеродными кольцами.

присутствием пяти- и семичленных углеродных колец (соответственно p и h) на рис. 3), которые вызывают изгиб графенового слоя и характерны для фуллереноподобных структур.

Электронная спектроскопия в низкоэнергетической области (0-100 eV) для различных типов шунгитового УВ выявила π -плазмон с энергиями 5.7-6.2 eV и σ -плазмон с энергиями 24.9-26.3 eV, которые смещены в сторону меньших энергий по отношению к графиту и подобны пикам углеродных наносфер (табл. 5, рис. 4). Для остовных электронов в области 270-370 eV характерно наличие пика при 286 eV, соответствующего переходам $1s \rightarrow \pi^*$, и пика при 293 eV ($1s \rightarrow \sigma^*$). Все пики уширены, что свидетельствует об изгибе графеновых слоев, характерных для фуллеренов.

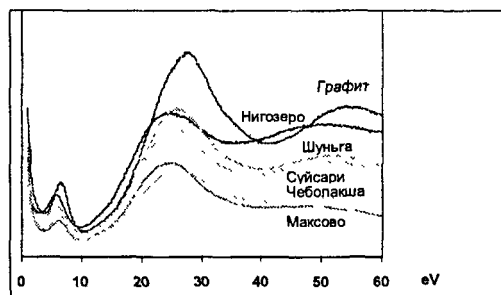


Рис. 4. Электронные спектры УВ в низкоэнергетической области

Таблица 5
Положение характеристических (EELS) пиков УВ

| Образец | π плазмон (eV) | $\pi+\sigma$ плазмон (eV) |
|------------|--------------------|---------------------------|
| Максово | 6.2 | 24.9 |
| Нигозеро | 6.0 | 25.1 |
| Суйсари | 5.7 | 25.5 |
| Шуньга | 5.9 | 26.0 |
| Чеболакша | 5.8 | 26.3 |
| Графит | 7.0 | 27.0 |
| C_{60}^* | 6.4 | 25.5 |
| C_{84}^* | 6.1 | 25.5 |

(в) Поиск различных форм фуллереноподобного УВ в шунгитовых породах Карелии, образовавшихся в разных условиях, позволил обнаружить ряд высших (C_{240} , C_{360}) и гигантских фуллеренов (рис. 5), а также полые микросферы и бамбуковидные волокна, имеющие кристаллографические признаки, характерные для волокон, полученных при высокотемпературном каталитическом пиролизе.

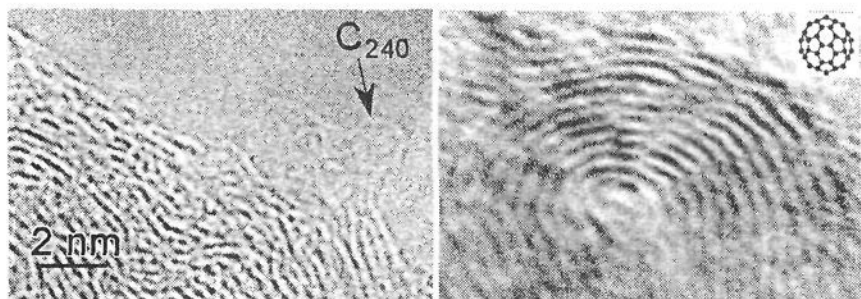


Рис. 5. Высшие фуллерены (C₂₄₀) и гиперфуллероидные образования в шунгитах. На вставке для масштаба приведен фуллерен C₆₀.

(2) УВ шунгитов с наибольшей степенью преимущественной ориентации графеновых слоев обладает необычными для природных УВ диамагнитными свойствами при пониженных температурах. Его магнитная восприимчивость характеризуется наличием "диамагнитной ямы", температурный диапазон и величина диамагнитного эффекта которой качественно совпадают с соответствующими значениями для сверхпроводящих фуллеритов, интеркалированных медью (В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, 1998). Наблюдаемый эффект (рис. 6) может быть объяснен на основе фуллереноподобия УВ и присутствия в нем микроэлементов.

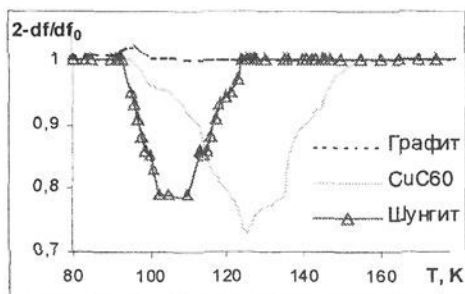


Рис. 6. Температурная зависимость микроволнового частотного сдвига для образцов графита, CuC₆₀, и глобулярного анизотропного шунгита. Возрастание диамагнетизма в диапазоне от 90 до 150 К, при уменьшении $(2-df/df_0) = 2-\chi/\chi_0$ вызывает появление "диамагнитной ямы"

(где: df_0 – частотный сдвиг и χ_0 – магнитная восприимчивость при комнатной температуре)

(d) Структура шунгитового УВ является весьма необычной с точки зрения наиболее известных геологических представлений об их образовании, особенно если учесть подобие ВРЭМ изображений высокотемпературных коксов (2500°C) и шунгитов (температура 300-350°C), а также, наличие в них фуллеренов, полых наночастиц и волокон, характеризую-

щихся высокой температурой образования. Данное несоответствие выдвигает ряд вопросов, связанных с общей проблемой образования разнообразных форм углерода, в том числе полых углеродов при повышенных температурах. В частности, о влиянии исходного вещества на структуру УВ и углерод-неуглеродном взаимодействии. Для выяснения этих вопросов были проведены модельные эксперименты по высокотемпературному (1950-2600°C) пиролизу УВ.

Исходное вещество и структура конденсированного углерода.

Проводилось электроннодифракционное исследование углеродных пленок полученных, в основном, за счет пиролиза ацетилена, бензола, метанола и ацетона, имеющих, соответственно, sp -, sp^2 -, sp^3 -, sp^2+sp^3 -гибридизации атомов углерода. Расчет профиля первого - (002) дифракционного максимума позволил установить, что размер областей когерентного рассеяния в направлении "с" изменяется от 1 нм для углерода, полученного из метанола, до 1.8 нм при использовании ацетилена. Среднеквадратичное смещение слоев в пакете минимально в углероде, полученном с добавлением ацетона и максимально в случае ацетилена. При этом УВ шунгитов оказывается наиболее близким по структурным параметрам к углероду, полученному из ацетилена - исходного вещества с преобладающим цепочечным строением.

Синтез углерода на поверхности катализатора

Анализ морфологии полых форм углерода и связанного с ним катализатора с помощью высокоразрешающей и аналитической электронной микроскопии позволил установить, что начальный этап пиролиза сопровождается инкапсуляцией расплавленных частиц катализатора, т.е. образованием на их поверхности замкнутых углеродных оболочек (УО). Предложена модель инкапсуляции, в которой слой углерода, образовавшийся на частице катализатора, рассматривается как тепловой барьер, существование которого приводит к понижению температуры частицы. Дальнейший пиролиз углерода на поверхности катализатора, т.е. появление дополнительных слоев углерода, продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесия между потерей тепла вследствие осаждения углерода и поступлением тепла к катализатору из окружающей среды.

Образование полых углеродных частиц, волокон и пенистых структур

Изменение состава углеродсодержащей среды и катализатора, а также условий пиролиза приводит к изменению свойств УО. Если УО дефектная, то катализатор постепенно удаляется через дефекты стенки и на выделившихся частицах осуществляется пиролиз новых УО (рис. 7d). Если УО достаточно однородна по толщине и эластична то, вследствие температурного расширения инкапсулированного катализатора и возрастания

давления его насыщающих паров, она разрывается и катализатор получает механический импульс. В зависимости от соотношения между поступательной скоростью катализатора и скоростью роста оболочки может происходить пиролиз сегментообразных разорванных оболочек, а также бамбуковидных и полых волокон (рис. 7, соответственно: *a*, *b*, *c*). Некоторые синтезированные формы идентичны обнаруженным в шунгитовом УВ микро-сферам и бамбуковидным волокнам, не только по размерам и внешнему виду, но также и по структурным параметрам составляющего их углерода.

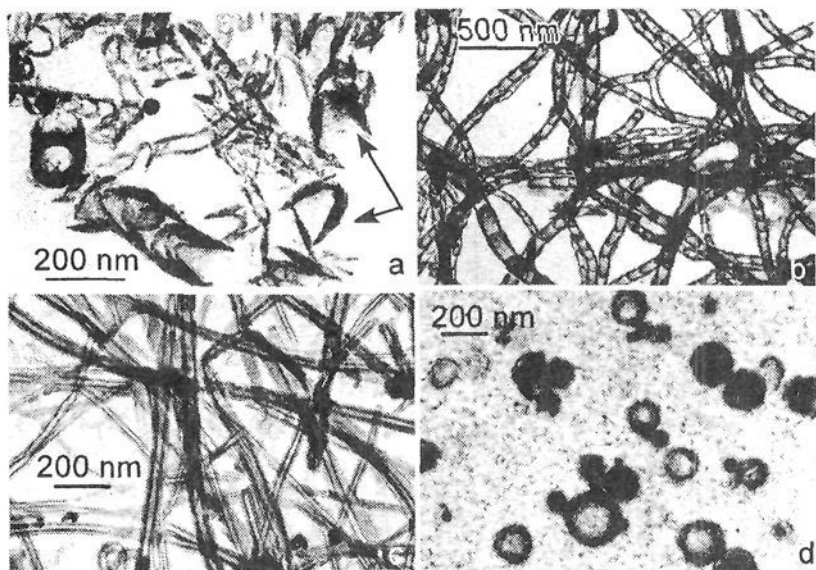


Рис. 7. Пиролиз полых фуллероидных углеродов в виде разорванных (стрелки)(*a*) и замкнутых оболочек (*d*), а также бамбуковидных (*b*) и полых (*c*) волокон.

Биогенные и абиогенные образования в углеродистом веществе пород

Шунгитовые породы представляют собой углеродсодержащие вулканогенно-осадочные докембрийские породы, являющиеся отражением условий образования и последующих изменений породообразующей среды. Как следствие этих процессов, в породах с помощью электронной микроскопии обнаружен ряд микрофоссилий, вещество которых, по данным микродифракции, может быть представлено минерализованным (различной степени упорядочения от арагонита до аморфного) или углеродистым (некристаллическим) веществом (рис. 8). Последние по морфологии и структурным параметрам углерода подобны бамбуковидным волокнам, синтезированным в ходе модельного эксперимента.

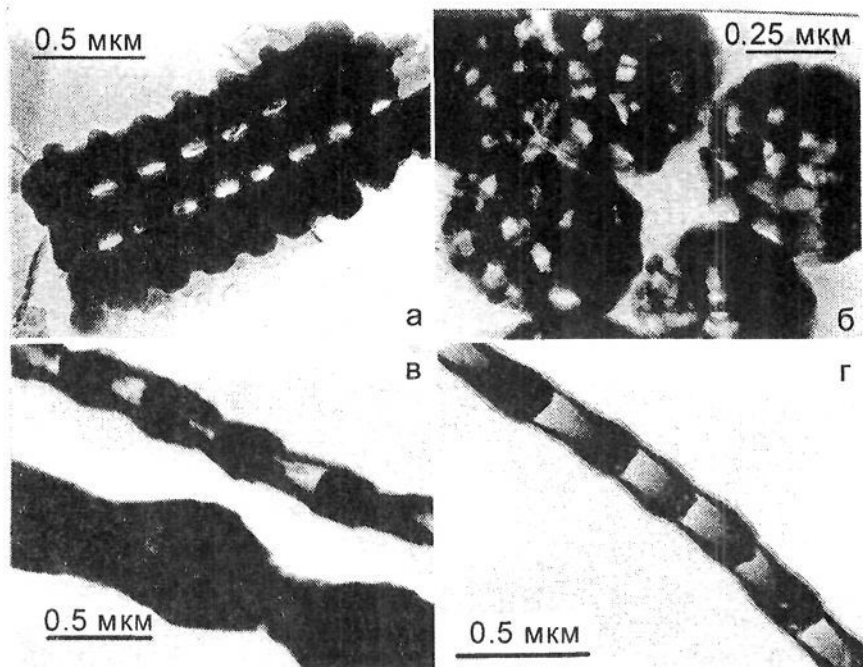


Рис. 8. Электронномикроскопические снимки: а – Минерализованные объекты (арагонит), подобные талломам водорослей и б – Минерализованные объекты (неупорядоченное вещество), обнаруженные в брекчированных шунгитовых породах; в – Волокнистые образования (неупорядоченный углерод), выявленные в шунгите Нигозера и (г) бамбуковидные волокна (неупорядоченный углерод), синтезированные в ходе модельного эксперимента (Рис. 7 б).

Парагенезис ванадийсодержащих минералов в шунгите

Электронная микроскопия позволила выявить парагенезис различных ванадиевых минералов в УВ шунгитовых пород. По результатам микроанализа и микродифракции электронов минералы парагенезиса были интерпретированы как карбид ванадия и роскоэлит. Помимо парагенезисов ванадиевых минералов в углеродном веществе часто встречаются отдельные минералы карбида ванадия размерами в доли микрона, которые характеризуются окатанной или со слабыми следами огранки формой, являются монокристаллическими и окружены (инкапсулированы) углеродной пленкой с более высокой упорядоченностью, чем основная масса УВ. Наличие инкапсулированных карбидов ванадия в шунгитовом углеродистом веществе невозможно объяснить осадочными

процессами или процессами воздействия тепловых интрузий на породы в процессе метаморфизма. Единственное объяснение может быть связано с тем, что карбиды ванадия попали в шунгитовое протовещество в ходе глубинных или вулканогенных процессов и инкапсулировались в углеродную оболочку с помощью механизма, рассмотренного выше в ходе модельного эксперимента по высокотемпературному пиролизу углеродов.

Сажистые формы углерода

Сажистые формы УВ, проявляющиеся в виде черных, рыхлых (пачкающихся) включений, обнаружены в породах III разновидности Максовской залежи, а также в пластовых породах II разновидности Шунгского месторождения. Электронномикроскопическое исследование показало, что сажистое УВ состоит из сферических, или близких по форме к сферическим, частиц размерами 50-100 нм. Подобная морфоструктура действительно характерна для частиц сажи, образовавшихся при высоких температурах. Вместе с тем, в частицах УВ из месторождения Максого наблюдаются внутренние поры, которые могут появляться в частицах сажи, согласно литературным данным, при их последующей высокотемпературной обработке в восстановительной атмосфере.

2. Шунгитовые породы – углерод-минеральные композиционные материалы с микро- и нанодисперсным распределением и характерной морфологией минеральных и углеродистого компонент.

Электронномикроскопическое и микродифракционное исследование шунгитовых пород, различающихся по геохимическим параметрам и геологическим признакам, показало, с одной стороны, их подобию по наличию изогнутых пакетов графеновых слоев, а с другой - выявило различие по виду и распределению углерода, а также по разнообразию типов и размеров кристаллов минеральной основы. Шунгитовые породы представляют собой природные углерод-минеральные композиционные материалы, углеродистое вещество которых может образовывать матрицу, концентрироваться в крупные изолированные скопления, образовывать пленки по поверхности кристаллов и трехмерные сетчатые морфоструктуры. Надмолекулярная структура УВ изменяется от глобулярной до пачечной, чешуйчатой и пленочной с образованием скоплений, ламелей, слоев, полиэдров и полых фуллероидных оболочек. Породообразующие минералы, кварц, слюда, хлорит, альбит, амфибол и пирит характеризуются изменяющейся морфологией (от хорошо ограненных и со следами огранки до окатанных и бесформенных) и размерами от десятков до долей микрона в различных породах.

(а) Шунгитовые породы включают в свой состав помимо углерода широкое разнообразие макро и микроэлементов. Первые (Si, Fe, Ti, Al, Ca, Mg, Mn, K, Na) входят, в основном, в породообразующие минералы такие как, кварц, слюда, хлорит, альбит, кальцит и доломит. Микроэлементы (Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, S, As, Se и пр.) связаны с акцессорными, в основном, сульфидными минералами. Среди них пирит, виоларит, халькопирит, сфалерит, миллерит и другие, а также слоистые силикаты - роскоэлит и парагонит.

Акцессорные микрокристаллы с определенным элементным составом имеют характерную для них форму и строение, что, по-видимому, отражает специфику их накопления. Например, микрокристаллы с преобладающим содержанием Fe, Ti, Ni и V распределены довольно равномерно в углеродной матрице часто в ассоциации со сложными алюмосиликатами и, как правило, являются монокристаллическими, часто окатанными или со слабыми следами огранки. Напротив, As, Nb, Sb и Ba содержащие включения представлены в виде поликристаллических агрегатов различной формы.

Высокоразрешающая электронная микроскопия показала, что неуглеродные включения представлены в шунгитах не только в виде микро- и нанокристаллов, но также и в виде атомарных монослоев длиной до 100 нм, интеркалирующих углерод (рис. 9 а). При этом межслоевые расстояния (002) увеличиваются от 0,34 до 0,6 нм. Наноразмерные кластеры неуглеродных элементов выявляются по повышенному контрасту в плоскости углеродистого слоя и имеют размеры в пределах нанометра (рис. 9 б). В целом, нанодисперсные типы включений неуглеродных элементов свидетельствуют о том, что в образовании шунгитового углерода могли принимать участие элементно-органические соединения.

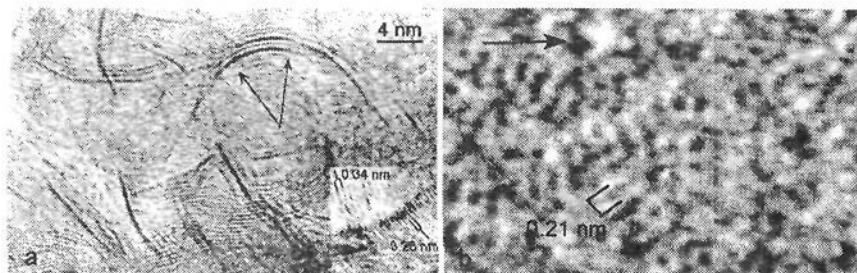


Рис. 9. ВРЭМ изображения слоевой (а) и кластерной (б) минерализации в шунгитах

(б) Между включениями и матрицей неупорядоченного углерода выявлено наличие двух типов переходных областей. Первые состоят из (002) слоев более упорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием 0,34 нм на поверхности микрокристаллов, а вторые - из слоев сложного строения с межплоскостным расстоянием, изменяющимся от 0,2 до 0,5 нм. В ряде случаев выявлена определенная корреляция во взаимной ориентации слоев в кристаллах и переходных областях, что, по-видимому, обусловлено ориентационным воздействием кристаллов на преобразование контактирующего с ним углерода (рис. 10). На некоторых кристаллах, например V-содержащих, выявлена сплошная углеродная "рубашка". Проведенный ранее модельный эксперимент по пиролизу углеводородов на расплавленном катализаторе позволяет предположить, что эти кристаллы могли попасть в шунгитовое вещество в виде частиц, имевших высокую температуру, например, в ходе вулканогенных процессов. В отличие от большинства включений, на кварце переходные области не были выявлены. Вместе с тем, в шунгитовом УВ обнаружены нанокристаллы не только без переходных областей, но даже без четких границ раздела, что свидетельствует о возможности их роста непосредственно из исходного шунгитового вещества.

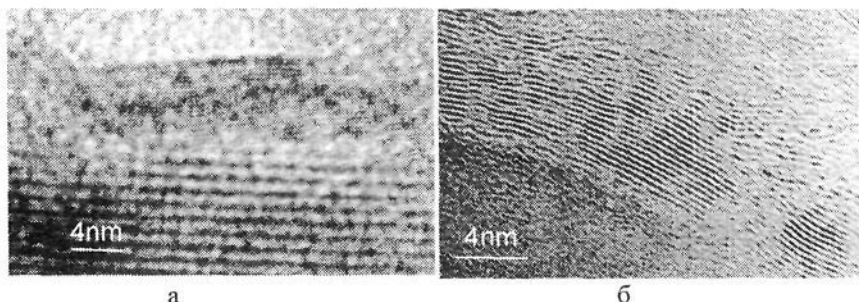


Рис. 10. ВРЭМ изображения слоев упорядоченного углеродистого вещества на слюде (а) и альбите (б)

3. Особенности природного структурообразования шунгитовых пород на микро- и наноуровнях определяют направления преобразования пород в техногенных условиях.

(а) Преобразование углеродистого вещества при повышенной температуре заключается в слиянии глобул, которое вызывает объединение наноразмерных пор и графеновых слоев с образованием полых наночастиц

и волокон (рис. 11). Полые частицы подобны структурам, которые синтезированы с помощью дугового разряда, пламени, лазерного пиролиза и определены как фуллереноподобные формы. Большинство углеродных волокон содержат частицы катализатора, что свидетельствует об их образовании в процессе термической обработки, вероятно, по механизму, рассмотренному выше в ходе модельного эксперимента. Полые гиперфуллереновые частицы имеют диаметр от 10 до 150 нм, а полые углеродные волокна от 50 до 200 нм и состоят из пакетов плавно изогнутых графеновых слоев толщиной от 5 до 30 нм.



Рис. 11. Гиперфуллереновые структуры в виде полых углеродных образований и соответствующая им электронограмма

(б) Мелкодисперсное распределение углеродной и минеральных компонент в шунгитовых породах обуславливает их интенсивное взаимодействие при термической обработке, вызывающее рост кристаллических или аморфных нановолокнистых карбидов кремния (рис. 12, 13). Образование значительной части волокон карбида кремния на основе шунгитовых пород связано с каталитическим фактором. В качестве катализаторов могут выступать многочисленные микроэлементы, присутствующие в шунгитовом углеороде (Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, S, As, Se и др.) в виде акцессорных минералов, интеркалированных слоев и кластеров, что существенно усложняет механизмы синтеза нановолокнистых карбидов кремния и гиперфуллереновых структур и приводит к их широкому разнообразию.

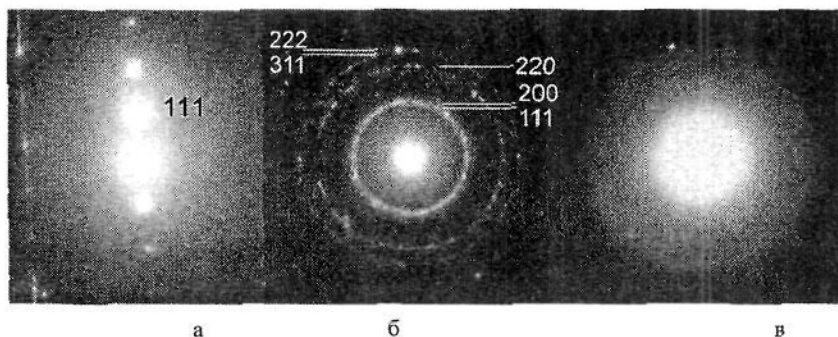


Рис. 12. Электронограммы нановолокнистых β -SiC: (а) – монокристаллических, (б) поликристаллических и (в) – аморфных

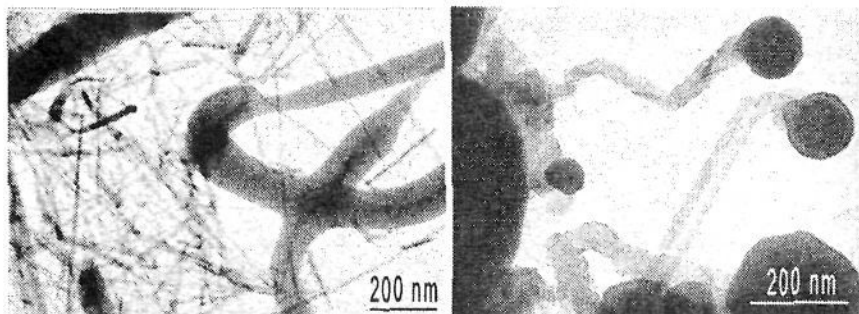


Рис. 13. Нановолокнистых карбиды кремния различной морфоструктуры

4. В природе существует группа фуллереноподобных углеродистых веществ, в том числе шунгит, характеризующаяся наличием плавно изогнутых пакетов графеновых слоев, охватывающих нанопоры.

Определение места фуллереноподобного углеродистого вещества шунгитов в ряду природных углеродсодержащих веществ, т.е. его классификация, осуществлялась в настоящей работе на основе структурного подхода и сознательном игнорировании вещественного состава. С этой целью проводился сравнительный анализ структурных особенностей слабо упорядоченных природных углеродистых веществ различного генезиса и УВ шунгитовых пород с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ), электронной микродифракции (ЭМД) и рентгеновской дифракции (РД) (табл. 6).

На основе ЭМД спектров и ВРЭМ изображений все исследованные образцы были сгруппированы по мере возрастания их структурного упо-

рядочения. Ряд ЭМД-спектров содержат кольцевые максимумы, а другие - эллиптические, что свидетельствует о сильной преимущественной ориентации рассеивающих доменов относительно общей оси "с", наклоненной под углом к падающему электронному пучку. На ВРЭМ изображениях хорошо различимы полосы, представляющие собой отдельные графеновые слои. Для каждой группы были выбраны наиболее типичные ЭМД- и ВРЭМ- изображения, представленные на рис. 14-19.

Проведенное группирование образцов является отчасти произвольным, и некоторые структурные параметры образцов на границах соседних групп подобны. Кроме того, битум, ряд пиробитумов, альбертит, и некоторые другие образцы состоят более чем из одной фазы. ВРЭМ изображения на рисунках соответствуют областям УВ, имеющим преобладающее содержание для данного образца. Усредненные структурные параметры, полученные из ЭМД- и ВРЭМ- изображений, приведены в табл. 6.

Первая группа представлена битумом. ЭМД изображения включают диффузные максимумы со слабой интенсивностью, что указывает на низкую степень упорядоченности. На рис. 14 показано ВРЭМ изображение битума. Характерной особенностью является наличие коротких, не всегда регулярных, но приблизительно параллельных полос длиной от 1 до 3 нм. Расстояние между полосами изменяются в довольно широком диапазоне от 0.36 до 0.5 нм.

Вторая группа содержит асфальт, альбертит и пиробитумы из формации Хатиспит и района озера Эллиот. Внутренний ЭМД максимум этих образцов слабо выражен, а второй и третий сильно диффузны. ВРЭМ изображения характеризуются наличием областей, состоящих из двух-трех слоев с длиной до 1.5 нм, причем некоторые слои изогнуты (рис. 15). Различаются пакеты из двух - четырех слоев протяженностью до 2 нм. Межслоевые расстояния изменяются от 0.35 до 0.47 нм для пиробитума из района Хатиспит и от 0.35 до 0.50 нм для пиробитума из района озера Эллиот.

Третья группа объединяет асфальтит, импсонит, кеннельский уголь и пиробитумы. Все образцы имеют круговые ЭМД максимумы. Внутренний максимум является острым, но довольно слабым. Второй и третий максимумы имеют незначительную интенсивность и весьма размыты. ВРЭМ изображения импсонита содержат фрагменты слоев, которые образуют столбчатые пакеты из 5 - 10 слоев, с длиной около 1 нм (рис. 16). ВРЭМ изображения и ЭМД картины канального угля почти такие же как у импсонита, хотя и содержат более толстые пакеты (8 - 12 слоев). В кеннельском угле обнаружены "лукоподобные" (часто называемые в литературе фуллереноподобными) частицы около 30 нм в диаметре.

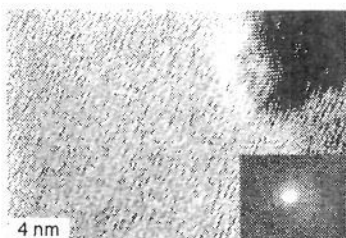


Рис. 14. ВРЭМ изображение битума. Различимы короткие полосы длиной до 3 нм. В верхнем правом углу представлено изображение неидентифицированного кристалла примеси. Вставки здесь и далее – ЭМД картины

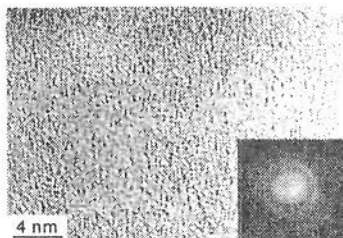


Рис. 15. ВРЭМ изображение пиробитума (Хатиспит). Слабо сформировавшиеся пакеты, включают до 4 слоев с длиной до 2 нм. Первый ЭМД максимум слабо определен; вторые и третьи кольца хорошо различимы, но диффузные

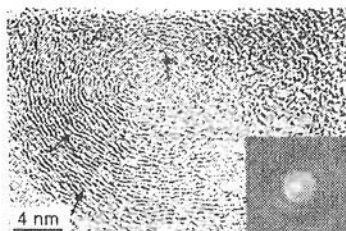


Рис. 16. ВРЭМ изображение кеннельского угля. Части слоев образуют столбчатые пакеты (отмечены стрелками), содержащие 5-10 слоев длиной около 1 нм. Все ЭМД максимумы являются круговыми

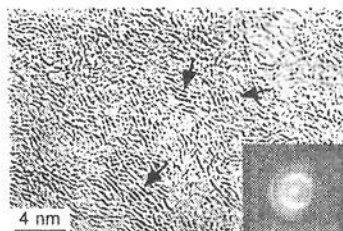


Рис. 17. ВРЭМ изображение антрацита (Хрустальная). Пакеты содержат от 2 до 10 перекрывающихся слоев с длиной от 1.5 до более 3 нм. ЭМД максимумы с явно выраженной эллиптичностью, но относительно широкие

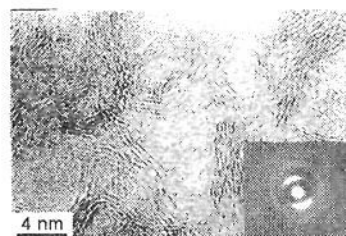


Рис. 18. ВРЭМ изображение шунгита Зажогино. Разветвляющиеся изогнутые полосы образуют пакеты из 5-14 слоев. ЭМД максимумы близки по положению к $00l$ и $hk0$ пикам графита. Максимумы $00l$ относительно широкие и эллиптические, а $hk0$ относительно узкие

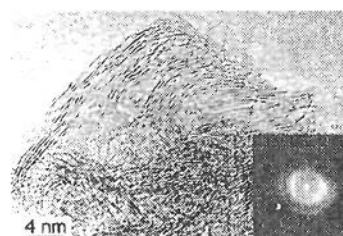


Рис. 19. ВРЭМ изображение природного кокса Джевет Бразерс. Разветвляющиеся изогнутые полосы образуют пакеты из 5-10 слоев. ЭМД максимумы $00l$ относительно широкие и эллиптические, а $hk0$ относительно узкие

Четвертая группа содержит адамсит, антрацит, мета-антрацит, пиробитум и углеродистое вещество из золоторудного месторождения Бакырчик. ЭМД картины содержат эллиптические размытые кольца. ВРЭМ изображения характеризуются наличием изогнутых перекрывающихся полос, образующих пакеты из пяти-шести слоев длиной около 2 нм (стрелки на рис. 17). В ряде случаев наблюдаются слои длиной до 10 нм, участвующие в образовании нескольких пакетов. Аналогичная картина характерна для антрацитов, приведенных в табл. 6. Общая длина слоев составляет от 10 до 20 нм, а размер пакетов – от трех до восьми слоев шириной 2-3 нм. Образец из Примроуз Сим содержит фрагменты лукоподобных (фуллереноподобных) образований.

В пятую группу объединены природный кокс, углеродистое вещество золоторудных месторождений Эриксон и Советское, пиробитум Садбэри, а также шунгиты. Первый ЭМД максимум всех образцов 5 группы довольно широкий и может быть как эллиптическим так и сферическим. Другие ЭМД максимумы хорошо определены и являются сравнительно узкими. Все ВРЭМ изображения содержат отчетливо выраженные полосы (рис. 18), объединенные в пакеты (5 - 14 слоев). Многие слои изгибаются, и в ряде случаев они как бы замыкаются сами на себя, образуя внутреннюю пору. Отметим, что углерод шунгитов и природных (рис. 19) а также искусственных коксов (например, *n*-терфинилового кокса, нагретого до 2500° С) выглядит почти идентичным по ВРЭМ изображениям.

Рентгенодифракционное исследование выявило для всех образцов несколько плохо выраженных пиков, что свидетельствует об их слабой упорядоченности. Конечным результатом преобразования УВ в ходе геологических процессов является графит. Принимая это основное направление кристаллизации углеродистого вещества, выявленные дифракционные максимумы исследованных образцов были сопоставлены графитовым пикам с сохранением соответствующего индицирования.

Рентгеновские кривые, наиболее типичные для различных групп и характерные для турбостратной ориентации слоев показаны на рис. 20.

Битум, асфальт и пиробитумы из формации Хатиспит и района озера Эллиот являются исключениями, в которых наблюдается только один чрезвычайно широкий максимум (рис. 20а), что свидетельствует о почти полной структурной разупорядоченности этих образцов. Адамсит, альбертит, асфальтит, импсонит и кеннельский уголь имеют двойной пик, близкий к положению максимума (002) графита (Рис. 20б). Первый пик широкий и смещен в сторону малых углов, подобно максимуму битума и отмеченных выше пиробитумов. Второй пик более узкий смещен незначительно относительно максимума (002) графита. Два других пика, в районе (100) и (110) максимумов графита очень широкие.

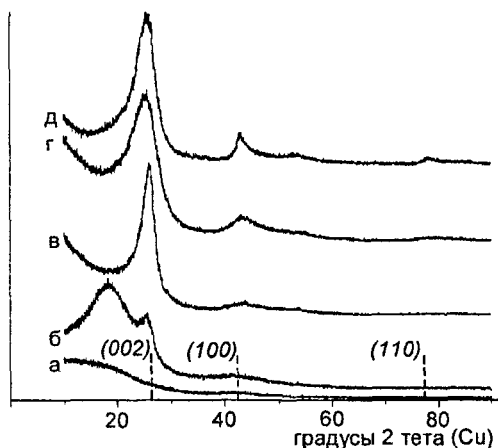


Рис 20. Рентгеновские дифрактограммы, представляющие образцы каждой из 5 выделенных групп*

а, группа-1 пиробитум, Эллиот Лейк, б, группа-2 альбертит, Нью Брансвик; в, группа-3 пиробитум, Ганфлинт, г, группа-4. антрацит, Хрустальная, д, группа-5 углерод шунгитовой породы I разновидности, Загогино

* В некоторых случаях (в частности, для кокса) наблюдается несоответствие между принадлежностью образцов к различным группам по рентгеновским и электроннодифракционным параметрам

Рентгеновские спектры природного кокса и пиробитума из формации Ганфлинт имеют сравнительно узкие первые пики с незначительными смещениями относительно максимума (002) графита, но широкие второй и третий пики (рис. 20в). Антрациты и пиробитум Месаби характеризуются узкими первыми пиками, смещенными в сторону меньших углов и широкие вторые, и третьи пики (рис. 20г).

Мета-антрацит, углеродистое вещество из золоторудных месторождений Бакырчик, Советское и Эриксон, а также пиробитум Садбэри имеют широкие первые пики с межплоскостным расстоянием от 0.345 до 0.351 нм и полушириной, равной 4.2 - 6.2° (2 θ Cu). Вторые и третьи пики не такие широкие как для природного кокса, пиробитумов, и антрацитов (рис. 20д).

Углеродистое вещество всех исследованных шунгитовых образцов, в независимости от месторождения, имеет близкие друг другу рентгеновские параметры. Для них характерны широкие максимумы с межплоскостными расстояниями от 0.346 до 0.352 нм, близкие к соответствующей величине пика (002) графита; и полушириной, изменяющейся от 4.2 до 6.4° (2 θ Cu). Рентгеновские максимумы, близкие по положению к (110) пику графита имеют расстояния 0.121 - 0.122 нм и полуширину от 3.9 до 6.0° (2 θ Cu).

Большинство изученных образцов имеют турбостратную упаковку графеновых слоев, на что указывают ВРЭМ изображения с пакетами параллельных полос, имеющих межслоевые расстояния 0.34 нм, а также ЭМД спектры с асимметрично уширенными и обычно эллиптическими кольцами $hk0$. Размеры областей когерентного рассеяния, соответствующие $00l$ и $hk0$ отражениям, полученные из электронной и рентгеновской дифракции для антрацитов, имеют сопоставимые значения. Для образцов пятой группы, кроме кокса, соответствующие величины L_c сопоставимы для электронной и рентгеновской дифракции, в то время как соответствующие величины L_a отличаются. Среди изученных образцов отмеченное несоответствие является наименьшим для антрацитов и наибольшим для кокса. Это несоответствие отражает различия размеров областей, на которых происходит дифракция (около 1 мм для рентгеновской и 1 мкм для электронной дифракции) относительно размеров когерентно рассеивающих областей. Различия между антрацитом, коксом и шунгитом определяются, по-видимому, структурными особенностями, которые не могут быть непосредственно выявлены из электронномикроскопических или дифракционных исследований, а обусловлены, например, различиями в протяженности слоев или частоте изгиба пакетов графеновых слоев, а также природой их разупорядоченности.

В целом, проведенное исследование позволяет сделать вывод, что углеродные вещества из золоторудных месторождений Эриксон (Канада) и Советское (Россия), а также месторождения Садбэри, Онтарио (США), подобны шунгитам, и могут быть определены как фуллереноподобные.

Таблица 6

Структурные параметры низко метаморфизованных углеродистых веществ

| Образец, Месторождение | Рис №№ | ВРЭМ | ЭМД | | РСА | | | | | |
|---------------------------------|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| | | d _г (нм) | L _c (нм) | L _a (нм) | d ₁ (нм) | H ₁ (2θ°) | L _c (нм) | d ₃ (нм) | H ₃ (2θ°) | L _a (нм) |
| Группа 1 | | | | | | | | | | |
| Битум, Лос Анжелес, США | 14, 20а | 0.36-0.5 | - | - | 0.52 | 20 | 0.4 | - | - | - |
| Группа 2 | | | | | | | | | | |
| Асфальт, Санта Барбара К°, США | 15, 20а | 0.35-0.5 | - | 1.4 | - | - | - | - | - | - |
| Альбертит, Нью Брансвик, Канада | 15, 20б | 0.34-0.5 | - | 1.6 | 0.48 и 0.347 | 9 и 2.9 | 0.9 и 2.8 | - | - | - |
| Пиробитум, Хатиспит, Сибирь | 15, 20а | 0.35-0.47 | - | 1.7 | 0.47 | 21 | 0.7 | - | - | - |
| Пиробитум, Эллиот, Онтарио | 16, 20а | 0.35-0.5 | - | 1.6 | - | - | - | - | - | - |

| Образец, Месторождение | Рис №№ | ВРЭМ | ЭМД | | РСА | | | | | |
|---|-----------|------------------------|------------|------------|------------------------|-------------------------|--------------|------------------------|-------------------------|------------|
| | | d _г (нм) | Lc (нм) | La (нм) | d ₁ (нм) | H ₁ (20°) | Lc (нм) | d ₃ (нм) | H ₃ (20°) | La (нм) |
| Группа 3 | | | | | | | | | | |
| Асфальтит, Стандарт Майн, США | 16, 20б | 0 36-0 43 | 1 8 | 1 6 | - | - | - | - | - | - |
| Импсонит, Мэйн, США | 16, 20б | 0 35-0 45 | 1 9 | 1 7 | 0 43 и 0 35 | 10 и 3 1 | 0 8 и 2 6 | - | - | - |
| Кеннельский уголь, Виган, Англия | 16, 20б | 0 34-0 42 | 2 0 | 1 8 | 0 47 и 0 352 | 12 и 5 1 | 0 7 и 1 6 | - | - | - |
| Пиробитум, формация Ганфлинг, Канада | 16, 20в | 0 34-0 36 | 2 1 | 1 8 | 0 342 | 3 4 | 2 4 | 0 121 | 20 | 1 1 |
| Пиробитум, формация Ганфлинг, Онтарио | 16, 20в | 0 33-0 35 | 2 1 | 2 1 | 0 344 | 3 0 | 2 7 | 0 122 | 10 | 2 1 |
| Пиробитум, формация Ганфлинг, Онтарио | 16, 20в | 0 34-0 38 | 1 8 | 2 0 | - | - | - | - | - | - |
| Группа 4 | | | | | | | | | | |
| Адамсит, Атока, Оклахома | 17, 20в | 0 34-0 44 | 3 0 | 1 6 | 0 48 и 0 35 | 10 и 2 6 | 0 8 и 3 1 | - | - | - |
| Антрацит, Исерл, Ла Мотте, Франция | 17, 20г | 0 34-0 42 | 1 6 | 2 1 | 0 348 | 6 0 | 1 4 | 0 121 | 8 0 | 2 6 |
| Антрацит, Канада | 17, 20г | 0 34-0 4 | 1 8 | 1 6 | 0 348 | 5 0 | 1 6 | 0 119 | 15 | 1 4 |
| Антрацит, Авейро, Португалия | 17, 20г | 0 34-0 41 | 1 6 | 2 8 | 0 351 | 7 0 | 1 2 | 0 121 | 8 0 | 2 6 |
| Антрацит, Примроуз Сим, США | 17, 20г | 0 33-0 42 | 1 2 | 2 5 | - | - | - | - | - | - |
| Антрацит, Хрустальная, Россия | 17, 20г | 0 35-0 42 | 1 2 | 1 9 | 0 348 | 5 8 | 1 4 | 0 122 | 9 0 | 2 3 |
| Пиробитум, Месаби, Миннесота | 17, 20г | 0 35-0 39 | 2 5 | 2 1 | 0 348 | 5 5 | 1 5 | 0 122 | 7 | 3 0 |
| Мета-антрацит, Мичигамме, Мичиган | 17, 20д | 0 34-0 37 | 1 9 | 3 7 | 0 348 | 4 4 | 1 9 | 0 121 | 5 5 | 3 8 |
| УВ, золоторудное месторождение Бакырчик, Казахстан | 17, 20д | 0 34-0 4 | 1 4 | 3 4 | 0 351 | 6 2 | 1 3 | 0 121 | 5 8 | 3 6 |
| Группа 5 | | | | | | | | | | |
| Ш I, Нягозеро | 18, 20д | 0 35-0 38 | 1 7 | 3 3 | 0 352 | 6 4 | 1 3 | 0 122 | 4 5 | 4 7 |
| Ш I, Шуньга | 18, 20д | 0 34-0 37 | 1 9 | 4 0 | 0 347 | 4 5 | 1 8 | 0 122 | 4 5 | 4 7 |
| Ш I, Чеболакша | 18, 20д | 0 34-0 36 | 1 8 | 3 7 | 0 347 | 4 4 | 1 9 | 0 1223 | 4 7 | 4 5 |
| Ш I, прожилок, Максово | 18, 20д | 0 34-0 36 | 1 8 | 4 0 | 0 349 | 5 0 | 1 6 | 0 121 | 5 0 | 4 2 |
| Ш I типа, Максово №1 | 18, 20д | 0 34-0 38 | 1 9 | 4 3 | 0 346 | 4 2 | 1 9 | 0 1223 | 6 0 | 3 5 |
| Ш I, из туфов, Максово | 18, 20д | 0 34-0 36 | 1 9 | 4 0 | 0 349 | 4 6 | 1 8 | 0 122 | 5 0 | 4 2 |
| Ш I, из метадиабазов, Максово | 18, 20д | 0 34-0 38 | 1 6 | 3 1 | - | - | - | - | - | - |
| Ш I, Максово №4 | 18, 20д | 0 34-0 39 | 1 7 | 3 1 | - | - | - | - | - | - |
| Ш I, Суйсарь | 18, 20д | 0 35-0 38 | 2 0 | 3 3 | 0 350 | 5 8 | 1 4 | 0 122 | 4 8 | 4 4 |
| Ш I, Зажогоино | 18, 20д | 0 34-0 36 | 1 8 | 4 0 | 0 347 | 4 4 | 1 9 | 0 1223 | 3 9 | 5 4 |
| Ш II, Шуньга | 18, 20д | 0 34-0 37 | 1 8 | 3 3 | - | - | - | - | - | - |

| Образец, Месторождение | Рис №№ | ВРЭМ | ЭМД | | РСА | | | | | |
|--|-----------|------------------------|------------|------------|------------------------|-------------------------|------------|------------------------|-------------------------|------------|
| | | d _g (нм) | Lc (нм) | La (нм) | d ₁ (нм) | H ₁ (2θ°) | Lc (нм) | d ₃ (нм) | H ₃ (2θ°) | La (нм) |
| Ш Ш, Чеболакша | 18, 20а | 0.34-0.37 | 1.9 | 4.0 | - | - | - | - | - | - |
| Ш Ш, Зажогоно | 18, 20а | 0.34-0.38 | 1.7 | 3.1 | - | - | - | - | - | - |
| Ш V (Лидит), Тютюгино | 18, 20а | 0.34-0.37 | 1.8 | 3.0 | - | - | - | - | - | - |
| Природный кокс, Джевет Бразерс, США | 19, 20в | 0.33-0.38 | 1.9 | 4.7 | 0.345 | 2.5 | 3.3 | 0.122 | 20 | 1.0 |
| УВ, золоторудное месторождение Эриксон, Канада | 18, 20а | 0.34-0.38 | 1.8 | 3.3 | 0.350 | 5.4 | 1.5 | 0.122 | 4.6 | 4.6 |
| УВ, золоторудное месторождение Советское, Енисей, Россия | 18, 20а | 0.34-0.37 | 2.3 | 4.3 | 0.348 | 5.2 | 1.6 | 0.122 | 4.8 | 4.4 |
| Пиробитум, Садбэри, Онтарио, США | 18, 20а | 0.34-0.37 | 2.1 | 3.7 | 0.345 | 4.2 | 1.9 | 0.122 | 5.4 | 3.9 |
| Пиробитум, Садбэри, Онтарио, США | 18, 20а | 0.34-0.36 | 1.7 | 2.9 | 0.346 | 4.4 | 1.9 | 0.121 | 4.5 | 4.7 |

где: d_g – расстояние между соседними полосами, изменяющееся в пределах, указанных для каждого образца и соответствующее межплоскостному расстоянию; d₁ – дифракционный максимум вблизи графитового пика (002); d₃ – дифракционный максимум вблизи графитового пика (110); Н – полуширина рентгеновских дифракционных пиков; Lc и La – кажущиеся размеры областей когерентного рассеяния.

- Столбец № 2 указывает номера рисунков с характерными для образцов электронномикроскопическими изображениями и рентгенодифракционными картинками.

- Пропуски указывают, что параметры по данным электронной или рентгеновской дифракции не были определены вследствие чрезмерно большой ширины пиков или наложения дифракционной картины от кристаллических неуглеродных примесей.

Основные выводы

В результате исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, получены следующие выводы:

1. Основной единицей надмолекулярной структуры углеродистого вещества шунгитовых пород является глобула – образование размером порядка 10 нм, представляющее собой 3-мерную замкнутую оболочку, или в общем случае, состоящее из фрагментов таких оболочек или плавно изогнутых пакетов углеродных слоев, охватывающих наноразмерную пору. В породах различного состава и генезиса форма глобул изменяется от сферической до вытянутой (эллипсоидной) и деформированной. При этом глобулы объединяются в скопления, слои, чешуйки, пачки размерами от долей до нескольких микрон вплоть до полной потери между ними механической дифференциации.

2. Несмотря на большое разнообразие шунгитовых пород, молекулярная структура содержащегося в них углеродистого вещества имеет общие особенности и характеризуется графитоподобным структурным мотивом, искаженным как в плоскости слоя, так и перпендикулярно ему таким образом, что гексагональная симметрия мотива понижается до тригональной. Нарушения периодичности в плоскости слоя могут быть вызваны включениями, а также наличием негексагональных углеродных колец. В целом, особенности надмолекулярной и молекулярной структуры позволяют рассматривать углеродистое вещество шунгитовых пород как фуллереноподобное. При этом, в углеродистом веществе шунгитовых пород обнаружены высшие фуллерены, а также полые фуллереноподобные структуры.

3. Для углеродистого вещества шунгитов выявлен ярко выраженный диамагнитный эффект - возрастание диамагнетизма между 90 и 150 К, который ранее не наблюдался для природных углеродов, но характерен для допированных медью фуллеритов. Установлено наличие корреляции между структурой углеродистого вещества и диамагнитным эффектом – эффект наблюдается только для образцов, характеризующихся наличием плавно изогнутых графеновых слоев до 100 нм длиной, преимущественно ориентированных и охватывающих наноразмерные поры. Показано, что диамагнетизм не связан с присутствием в шунгитах фуллеренов и повышенных концентраций меди. Выдвинута гипотеза, что наблюдаемый эффект обусловлен фуллереноподобной структурой шунгитового углерода (наличием изогнутых графеновых слоев, их взаимной преимущественной ориентацией и дефектностью), а также присутствием микроэлементов.

4. Проведены модельные эксперименты по высокотемпературному пиролизу углеродов. Показано, что углеродистое вещество шунгитов имеет характерные особенности конденсированного углерода, образовавшегося из исходного вещества с преобладающим цепочечным строением. На расплавленном катализаторе при высокой температуре (1950-2600°С) получены различные типы фуллереноподобных полых углеродов, такие как микро- и наносферы, волокна и трубки и пенистые среды. Показано влияние типа катализатора, состава углеродсодержащей среды и температурных условий на вид углеродных структур. Предложена модель, согласно которой все многообразие полых углеродов, синтезируемых на расплавленном катализаторе, может быть объяснено единым механизмом инкапсуляции катализатора и роста углеродных оболочек.

5. Осуществлены электронномикроскопические исследования шунгитовых пород, связанные с их генезисом.

- Выявлен ряд микрофоссилий, вещество которых, по данным микродифракции, представлено минерализированным (различной степени упорядочения от арагонита до аморфного) или углеродистым (некристаллическим) веществом. Последние по морфологии и структурным параметрам углерода подобны полым частицам и бамбуковидным волокнам, синтезированным в ходе модельного эксперимента на расплавленном катализаторе.

- Определены парагенезисы ванадийсодержащих минералов, которые по результатам микроанализа и микродифракции электронов интерпретированы как карбид ванадия и роскоэлит.

- Установлено, что сажистые формы углеродистого вещества состоят из сферических, или близких по форме к сферическим, частиц размерами 50-100 нм, морфоструктура которых характерна для частиц сажи, образовавшихся при высоких температурах.

6. Шунгитовые породы из разных месторождений, различаются по распределению углеродной и минеральной составляющих, а также по размерам и морфологии кристаллов. Показано, что акцессорные микрокристаллы с определенным элементным составом имеют характерную для них форму и строение, что, по-видимому, отражает специфику их накопления. Помимо кристаллов, минеральные компоненты образуют атомарные слои и кластеры, внедренные в углеродистое вещество. Обнаружено воздействие кристаллов на структуру контактирующего с ним углерода, проявляющееся в наличии переходных областей между включениями и матрицей неупорядоченного углерода. Выявлено два типа переходных областей, состоящих из слоев более упорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием 0,34 нм на поверхности кристаллов, а также из слоев более сложного строения с межплоскостным расстоянием, изменяющимся от 0,2 до 0,5 нм. В частности, показано наличие в шунгитовых породах микрокристаллов, инкапсулированных в углеродную оболочку, что наблюдается при высокотемпературном пиролизе. Показано наличие корреляции во взаимной ориентации слоев в кристаллах и переходных областях углеродистого вещества.

7. Установлено, что особенности природного структурообразования шунгитовых пород определяют преобразование шунгитовых пород в техногенных условиях. Наличие фуллереноподобных глобул приводит к образованию полых гиперфуллереновых частиц диаметром от 10 до 150 нм, содержащих пакеты плавно изогнутых графеновых слоев толщиной 5-30 нм, а также полых углеродных волокон диаметром 50-200 нм. Мелкодисперсное распределение углеродной и минеральной компонент обуславливает возможность образования моно- или поликристаллических, а

также аморфных нановолокнистых карбидов кремния, имеющих различную морфоструктуру, длину и диаметр.

8. Проведено сравнительное исследование низко метаморфизованных углеродистых веществ различного генезиса из месторождений Северной Америки, Европы и России с углеродистым веществом шунгитовых пород Карелии (Россия). Аналогичные структурные параметры имеет углеродистое вещество золоторудных месторождений Эриксона (Канада) и Советское (Россия), а также месторождения Садбэри, Онтарио (США), что позволяет выдвинуть положение о существовании в природе класса фуллереноподобных углеродистых веществ, имеющих общие структурные признаки, которые могут быть идентифицированы по совокупности рентгенодифракционных, электронографических и электронно-микроскопических данных.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Статьи:

1. Марченко Л.Г., Ковалевский В.В. Углеродистое вещество в золотом стратиформном оруднении // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 4. С. 982–985.

2. Ковалевский В.В., Имамов Р.М., Пинскер Г.З. Электронографическое исследование структурных превращений в шунгите под действием нейтронного облучения и термической обработки // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1192–1193.

3. Ковалевский В.В. Структурное состояние шунгитового углерода // Журнал неорганической химии, 1994. Т. 39. № 1. С. 31–35.

4. Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Туполев А.Г., О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // Журнал физической химии, 1996. Т. 70. № 1. С. 107–110.

5. Зайденберг А.З., Дюккиев Е.Ф., Ковалевский В.В., Калинин Ю.К. Исследование электрохимических свойств шунгита. Необычное анодное поведение глобулярного углерода в лиддита // Электрохимия. 1991, т. 27, С. 549–552.

6. Шалимов А.С., Ковалевский В.В., Обрезков О.Н., Ярославцев А.Б. Сорбционные свойства шунгита // Неорганические материалы, 2004. Т. 40. № 4. С. 364–367.

7. В.В. Ковалевский, Н.Н.Рожкова, С.И.Рыбаков. Шунгитовые породы Карелии – многоцелевое сырье в наукоемких технологиях. Развитие новых научных направлений и технологий освоения недр Земли // Материалы юбилейной сессии Отделения геологии, геофизики, геохимии и горных наук РАН (24–26 ноября 1999 г., Москва). М.: ННЦ ГП – ИГД им. А.А. Скочинского, 2000. С. 245–254.

8. Калинин Ю.К., Ковалевский В.В., Электрономикроскопическое исследование структуры шунгитов // Минеральное сырье Карелии. Петрозаводск, 1977. С. 119–124.

9. Ковалевский В.В. Методика определения межплоскостных расстояний кристаллических и паракристаллических материалов методом микродифракции //

Методы исследования докембрийских образований Карелии. Петрозаводск: КФ АН СССР, 1979. С. 34–39.

10. Калинин Ю.К., Усенбаев К.У., Ковалевский В.В. Структура шунгита как функция условий его формирования // Минералогия и геохимия докембрия Карелии. Петрозаводск, 1979. С. 111–123.

11. Ковалевский В.В., Калинин Ю.К. Изучение процесса окисления миграционного шунгита методом электронной микроскопии // Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 92–96.

12. Ковалевский В.В. Электронографическое исследование миграционных шунгитов // Результаты изучения геологии докембрия и внедрение их в народное хозяйство. Петрозаводск: Изд. КФ АН СССР, 1982. С. 45–49.

13. Ковалевский В.В. Электронномикроскопические исследования морфоструктуры шунгитовых пород и шунгитового вещества // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, “Карелия”, 1984. С. 25–30.

14. Ковалевский В.В. Изучение структуры шунгитов I разновидности и шунгитового вещества стратифицированных пород // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, “Карелия”, 1984. С. 32–50.

15. Ковалевский В.В., Орлов Н.А., Савельев Ю.А. Исследование процесса испарения частиц аэрозоля при использовании органических растворителей в атомно-абсорбционном анализе // Анализ редкометального сырья Кольского полуострова и продуктов его переработки. Апатиты, 1987. С. 20–36.

16. Дюккиев Е.Ф., Зайденберг А.З., Заверткин А.С., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Соловов В.К. Проблемы изучения и краткие итоги технологических исследований шунгитовых пород // Проблемы геологии докембрия Карелии. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 1993. С. 119–123.

17. Ковалевский В.В. Надмолекулярная и молекулярная структуры шунгитового вещества // Органическое вещество шунгитовых пород Карелии. Ред. М.М.Филиппов. Петрозаводск, 1994. С. 129–136.

18. Зайденберг А.З., Рожкова Н.Н., Ковалевский В.В., Белоус А.Е. О микроэлементном составе шунгитов первой разновидности // Вопросы геологии, магматизма и рудогенеза Карелии. Петрозаводск, 1996. С. 39–42.

19. Л.П. Галдобина, В.В. Ковалевский, Н.Н.Рожкова, Месторождение Шуньга – геология, геохимия, минералогия // Труды междунар. симпозиума. Углеродсодержащие формации в геологической истории Петрозаводск, КарНЦ РАН, 2000. С. 66–72

20. Мошников И.А., Петров А.В., Ковалевский В.В. Электромагнитный спектральный анализ шунгитовых пород Карелии // Электромагнитная совместимость технических средств и биологических объектов. С.-Петербург, 2000. С. 142–147.

21. Ковалевский В.В. Шунгитовые породы – перспективы и проблемы использования в композиционных материалах // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов – 21 век. М., 2001. С. 303–307.

22. Вагнер С.Д., Игнатьев Б.К., Калининская Т.В., Платонов А.А., Ковалевский В.В. Формирование алмазоподобных пленок в разряде в скрещенных полях

// Физика низкотемпературной плазмы ФНТП-2004, Т. 2, Петрозаводск, 2004. С. 186–192.

23. Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W., and Zaidenberg A.Z., Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia // Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. № 6. P. 1363–1378.

24. Kovalevski V.V., Safronov A.N. Pyrolysis of hollow carbons on melted catalyst // Carbon. 1998. V. 36. № 7–8. P. 963–968.

25. V.V. Kovalevski, P.R. Buseck and J.M. Cowley. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study // Carbon. 2001. V. 39. № 2. P. 243–256.

26. Kovalevski V.V., Prkhodko A.V., Buseck P.R. Diamagnetism of natural fullerene-like carbon // Carbon. 2005. V. 43. № 2. P. 401–405.

27. Kovalevski V.V. Cross-banding of hollow carbon fibres, in: I.N. Fridlyander, V.I. Kostikov (Eds.), Moscow International Composites Conference 1990, Elsevier, London and New York, 1991. P. 243–246.

28. Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N. Fullerene-like structures in shungite and their physical properties // Molecular Materials. 1994. V. 4. P. 77–80.

29. Zaidenberg A.Z., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N. Spheroidal fullerene-like carbon in shungite rock // Proc. of the ECS Fullerene Symposium, Reno, NJ, May 21–26, 1995. P. 24–27.

30. Kovalevski V.V., Markovskiy Yu.A. Fullerene-like Carbon in Shungite Rocks, in: K.V. Frolov, A.G. Bratukhin, O.S. Sirotkin, V.S. Bogolyubov and V.I. Kostikov (Eds.), Composite materials, technologies and automation of products manufacturing, Moscow, 1997. P. 70–77.

31. Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Lorents D.C., Chevallier J. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon // Molecular Materials. 1996. V. 8. P. 107–110.

32. Kovalevski V.V., Safronov A.N., Markovski Yu.A. Hollow carbon microspheres and fibres produced by catalytic pyrolysis and observed in shungite rocks // Molecular Materials. 1996. V. 8. P. 21–24.

33. Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Tupolev A.G. Shungite carbon and fullerenes // Fullerene Science and Technology. 1998 V. 6 № 3. P. 511–517.

34. Kovalevski V.V., Melezhik V.A. The Karelian shungite: unique geological occurrence, unusual structure and properties, new practical applications. In: Rammlmair D., Mederer J., Oberther Th., Heimann R.B., Penttinghaus H. (Eds.), Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture. Rotterdam – Brookfield, the Netherlands, 2000. V. 1. P. 363–366.

Патенты:

1. Патент SU № 1621566 A1, MKI 5 D 01 F 9/12, 9/14, Способ получения волокнистого углерода / Ковалевский В.В., Савельев Ю.А. 17.03.1992.

2. Заявка 2006117961 (019533), Способ получения нановолокнистого карбида кремния / Ковалевский В.В., Сафронов А.Н. 24.05.2006.

Изд. лиц. № 00041 от 30.08.99. Подписано в печать 16.01.07. Формат 60х84 $\frac{1}{16}$
Бумага офсетная. Гарнитура «Times». Печать офсетная.
Уч.-изд. л. 1,65. Усл. печ. л. 2,15. Тираж 100 экз. Изд. № 1. Заказ № 643

Карельский научный центр РАН
Редакционно-издательский отдел
185003, Петрозаводск, пр. А. Невского, 50